Ueber

einige Thionylamine

der

aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät in Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Arthur Buntrock

aus Treptow a. d. Rega.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1892.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Durch Substitution von zwei Chlor-Atomen für ein Sauerstoff-Atom im Schwefeldioxyd erhält man Thionylchlorid, ein Säurechlorid der symmetrischen schwefligen Säure.

Thionylchlorid, auch Chlorthionyl oder Thionylchlorür genannt, kann durch Einwirkung von trocknem Schwefligsäureanhydrid auf Phosphorpentachlorid erhalten werden.

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Diese Einwirkung wurde zuerst im Jahre 1849 von Persoz und Bloch ausgeführt[1]; der erhaltenen Flüssigkeit schrieben sie eine constante Zusammensetzung zu und benannten das Reactionsproduct „schwefligsaures Phosphorsuperchlorid". Jedoch hatten diese Chemiker nicht das reine Thionylchlorid in jener Verbindung unter Händen, sondern ein Gemisch von Thionylchlorid mit dem zu gleicher Zeit entstehenden Phosphoroxychlorid, deren Trennung durch fractionirte Destillation nicht ohne Schwierigkeiten bewerkstelligt werden kann.

Erst im Jahre 1857 gelang es H. Schiff[2]), das Thionylchlorid von Phosphoroxychlorid zu trennen und den Verlauf der Reaction klar zu legen.

Carius[3]) untersuchte dann später das Thionylchlorid genauer und beschrieb es als eine bei 82° siedende Flüssigkeit.

---

[1]) Compt. rend. 28. 86.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 102, 111.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106, 303; 111, 93.

Eine interessante Bildungsweise fand Würtz[1]) im Jahre 1866. Würtz addirte zu Schwefel direct Unterchlorigsäureanhydrid; da aber das gasförmige oder flüssige Anhydrid sehr lebhaft, zuweilen unter Explosion, auf Schwefel einwirkt, so löste er letzteren in Einfach-Chlorschwefel und leitete bei —12 ° Unterchlorigsäuregas ein.

Auch durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Schwefelkohlenstoff bildet sich nach Schützenberger Thionylchlorid.

$$3\ Cl_2O + CS_2 = 2\ SOCl_2 + COCl_2.$$

Die zweckmässigste Darstellung endlich entdeckte A. Michaelis[2]) im Jahre 1873, indem er auf Vierfach-Chlorschwefel Schwefelsäureanhydrid einwirken liess.

Die Darstellungsweise ist folgende: In eine stark abgekühlte gewogene Menge gewöhnlichen Chlorschwefels S_2Cl_2 (1 Mol.) leitet man eine Zeit lang trockenes Chlor; dann vertauscht man die Kältemischung mit Wasser von 0 ° und destillirt 2 Molecüle Schwefelsäureanhydrid hinzu. Die Reaktion verläuft nach den beiden Gleichungen:

$$SCl_2 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 \quad \text{und}$$
$$SCl_4 + 2\ SO_3 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Es bildet sich also gleichzeitig immer Pyroschwefelsäurechlorid.

Nach beendeter Reaction unterwirft man das Ganze der fraktionirten Destillation und erhält so etwa 80 Procent der theoretischen Ausbeute an Thionylchlorid. Die Verbindung siedet bei 78 °, bildet eine farblose oder schwach gelbe, an der Luft rauchende Flüssigkeit von erstickendem Geruch und

---

[1]) Compt. rend. 62, 460.
[2]) Ann. d. Chem. 170, 1.

sehr heftiger Einwirkung auf die Respirationsorgane und besonders auf die Augen. Mit Wasser zersetzt sich das Thionylchlorid leicht, indem sich schweflige Säure und Salzsäure bilden.

Nur selten findet man in den Annalen der Wissenschaft bis zum Jahre 1889 Abhandlungen über die Einwirkungsproducte des Thionylchlorids auf chemische Agentien. Zuerst untersuchte H. Schiff kurze Zeit nach seiner Beschreibung des Thionylchlorids einen weissen Körper, welchen er aus Thionylchlorid und trockenem Ammoniak erhalten hatte. Er glaubte, dass in diesem Producte eine dem Harnstoff analoge schwefelhaltige Verbindung, das Thionylamid,

$$SO \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

enthalten sei.

Allein A. Michaelis[1]) wies nach, dass es thatsächlich nur ein Gemenge verschiedener chemischer Körper sei, bestehend aus Schwefelstickstoff, Salmiak, schwefligsaurem und polythionsaurem Ammonium.

Auch erhielt H. Schiff aus Anilin und Thionylchlorid einen weissen Körper, dessen Zusammensetzung er zwar nicht untersuchte, von dem er aber vermuthete, dass ihm eine analoge Zusammensetzung zukomme, wie dem von ihm beschriebenen Thionylamid.

Einen Schritt weiter ging Böttinger (1878)[2]), indem er die Einwirkungsprodukte von Thionylchlorid auf Anilin untersuchte und fand, dass einerseits salzsaures Anilin gebildet würde, andererseits aber ein dunkles Oel, welches er fälschlich für Chlorschwefel hielt.

---

[1]) Michaelis, Anorg. Chemie. I., 641.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 11., 1407.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieser Chemiker bereits das Thionylanilin unter Händen hatte, ohne es jedoch erkannt zu haben.

Carius[1]) erhielt aus Thionylchlorid und einigen aliphatischen Alkoholen die entsprechenden Schwefligsäure-Ester, Charles E. Colby und Mc. Loughlin[2]) aus Thionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das Diphenylsulfoxyd.

Die Einwirkungsprodukte des Thionylchlorids speciell auf die verschiedenen Classen der Amine waren bis zum Jahre 1890 noch nicht näher untersucht, wenn auch Schiff und Böttinger, wie schon bemerkt, nahe daran waren, jene des Anilins zu erkennen.

A. Michaelis und seinen Schülern war es vorbehalten, die Einwirkung des Thionylchlorids auf die aliphatischen und aromatischen Amine aufzuklären.

Zunächst zeigten Michaelis und Godchaux[3]), dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine bei Gegenwart von Chloraluminium Thioamine und Sulfosäurechloride entstehen, z. B.

$$2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,SOCl_2 =$$
$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\SO_2Cl,\end{matrix}$$

während unter den gleichen Bedingungen die secundären Amine[4]) wahre Thionylverbindungen liefern, indem z. B. mit Monomethylanilin das wohlcharacterisirte Thionylmonomethylanilin

$$SO\begin{matrix}C_6H_4NHCH_3\\C_6H_4NHCH_3\end{matrix}$$

entstand.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 111, 93.
[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 195 a.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 553.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. S. 3019.

Im November 1890 und März 1891 veröffentlichten Michaelis und Herz[1]) Abhandlungen, in denen sie die Einwirkungsprodukte des Thionylchlorids auf Anilin und einige Homologen desselben beschrieben.

Sie fanden, dass das Thionylchlorid ganz allgemein auf primäre aromatische Amine unter Erwärmung einwirkt, und dass die Reaktion, unterstützt durch späteres Erhitzen, unter Entwicklung von gasförmiger Salzsäure nach folgender Gleichung verläuft:

$$R{-}NH_2 + Cl_2SO = 2\ HCl + R{-}NSO.$$

Die Thionylamine sind relativ beständige Verbindungen, die sich erst nach längerer Zeit mit Wasser oder verdünnten Säuren zersetzen, von wässerigen Alkalien jedoch schnell und vollständig unter lebhafter Erwärmung in freies Amin und schweflige Säure gespalten werden.

$$R{-}NSO + H_2O = R{-}NH_2 + SO_2.$$

Diese Reaktion verläuft quantitativ und beweist zugleich, dass der Thionylrest mit dem Stickstoff verbunden ist.

Gleichzeitig entdeckten bei dieser Gelegenheit Michaelis und Herz das bis dahin noch nicht bekannte Thionylbromid: $SOBr_2$[2]). Versetzt man nämlich eine Lösung von Thionylanilin in Petroleumäther mit Brom, so scheidet sich festes bromwasserstoffsaures Tribromanilin aus, Thionylbromid bleibt in Lösung und kann aus dieser als eine dem grössten Theil nach bei 130 ° destillirende Flüssigkeit gewonnen werden.

$$C_6H_5NSO + 3\ Br_2 = C_6H_2Br_3NH_3Br + SOBr_2.$$

Aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd erhielten sie ein in weissen Nadeln krystallisirendes Condensationsprodukt mit dem Schmelzpunkt 124 °.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 23, 3480; 24, 745.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24. 747.

Sie fanden weiter, dass diese Verbindung identisch sei mit dem von H. Schiff durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin erhaltenen Körper, jedoch eine wesentlich andere Zusammensetzung habe, als ihr von Schiff zugeschrieben worden war.

Letzterer hatte die Formel:

$$2\,C_6H_5NH_2 \cdot 2\,C_6H_5CHO \cdot SO_2$$ [1])

aufgestellt, ohne sie durch eine genügende Anzahl von Analysen zu beweisen.

Michaelis und Herz[2]) zeigten die Unrichtigkeit dieser Formel und stellten für das aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd erhaltene Condensationsprodukt die Zusammensetzung:

$$2\,C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO\ SO_2$$

fest.

Die Reaktion lässt sich durch die Gleichung:

$$C_6H_5NSO + C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O =$$
$$2\,C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$$

ausdrücken.

Die substituirten Thionylaniline haben Michaelis und Hümme[3]) zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht und bezüglich der aliphatischen Thionylamine haben jene Studien durch Untersuchungen von Michaelis und Storbeck[4]) eine werthvolle Ergänzung und Erweiterung erfahren.

Junghans untersuchte in jüngster Zeit die Einwirkung des Thionylchlorids auf Xylidine, Cumidin, Mesitylen und Phenetidin; er fand, dass die Beständigkeit der Thionylderivate der Homologen des Anilins gegen Wasser mit der Anzahl der eintretenden Methyl-Gruppen erhöht wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 130; 210, 128.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 750.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 754.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 756.

Diese günstigen Resultate liessen Michaelis für die Einwirkung des Thionylchlorids auf die Amine folgende Gesetze aufstellen:

> „Die tertiären aromatischen Amine bilden mit Thionylchlorid Thioverbindungen und Sulfosäurechloride, die secundären Thionylderivate, bei denen das Thionyl in den aromatischen Rest eintritt, die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe Thionylamine."

Ich unterwarf mich auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis der Aufgabe, die Einwirkung des Thionylchlorids auf weitere aromatische Amine, auf Naphtylamine, substituirte Naphtylamine, Phenylendiamine und Toluylendiamine näher zu verfolgen.

Die gewonnenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

Thionylchlorid und α-Naphtylamin.

Die Einwirkung des Thionylchlorids auf α-Naphtylamin vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7NH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_7NSO + 2\,HCl.$$

Löst man 1 Molecül α-Naphtylamin in wasserfreiem Benzol und lässt auf diese Lösung 1 Molecül Thionylchlorid einwirken, so erfolgt je nach dem Verdünnungsgrade eine mehr oder weniger heftige Reaktion, und es bildet sich, indem $^2/_3$ des Thionyl-

chlorids unverändert bleiben, Thionyl-α-Naphtylamin und salzsaures α-Naphtylamin.

$$3\,C_{10}H_7NH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_7NSO + 2\,C_{10}H_7NH_3Cl.$$

Da salzsaures α-Naphtylamin in Benzol schwer löslich ist, erstarrt der Kolbeninhalt, und erst beim Erhitzen am Rückflusskühler wird die Masse flüssig, indem das unveränderte Thionylchlorid weiter auf das salzsaure α-Naphtylamin einwirkt unter Bildung von Thionyl-α-Naphtylamin und indem Ströme von gasförmiger Salzsäure entweichen.

$$C_{10}H_7NH_3Cl + SOCl_2 = C_{10}H_7NSO + 3\,HCl.$$

Man erhitzt nun so lange am Rückflusskühler bis die Salzsäure-Entwickelung aufgehört hat und das salzsaure α-Naphtylamin ganz oder doch beinahe ganz verschwunden ist.

Nach dem Erkalten und nach einer eventuellen Filtration destillirt man auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume das Benzol und unverändertes Thionylchlorid ab und nimmt den Rückstand in Ligroin auf. Diese gelbe Lösung wird nun mit Hülfe des Krafft'schen Destillationsapparates unter 100 mm Druck von Ligroin befreit und einer Destillation unterworfen.

Nach der Vertreibung des Petroläthers steigt das Thermometer schnell auf 226° und ein dunkelgelbes Oel destillirt über, welches in der Vorlage zu rothgelben feinen Nadeln erstarrt.

Es ist, wie die Analyse ergab:

Thionyl-α-Naphtylamin.

0,5375 gr Substanz lieferten 0,6682 gr $BaSO_4$.

0,3157 gr Substanz lieferten 0,7319 gr Kohlensäure und 0,1105 gr Wasser.

0,2358 gr Substanz lieferten 16 ccm Stickstoff bei 23° C. und 760 mm Druck.

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_7NSO$:		Gefunden:
C	63,45	63,23
H	3,71	3,89
N	7,42	7,65
S	16,95	17,07

Das Thionyl-α-Naphtylamin hat den Schmelzpunkt 33°, schmilzt also bei Handwärme. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt es sich, selbst unter 200 mm Druck ist es nicht unzersetzt destillirbar. Der durch verschiedene Versuche als der günstigste Druck festgestellte ist 100 mm.

Auch Krafft[1]) empfiehlt speciell bei der Beschreibung seines Destillationsapparates unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe geringfügige Schwankungen im Druck weit weniger auf den Stand des Thermometers influiren, als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem, wie er bemerkt, ausserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stossen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt.

Ich kann dies bei der Destillation des Thionyl-α-Naphtylamin durchaus bestätigen. Um jede Spur von Feuchtigkeit von dem Destillate abzuhalten, schaltete ich zwischen Apparat und Vorlage ein Chlorcalcium-Rohr ein. Es ist dies nothwendig, da die Verbindung durch Feuchtigkeit allmählich zersetzt wird.

Nach der angegebenen Methode dargestellt, bildet das Thionyl-α-Naphtylamin gelbe Nädelchen, riecht schwach aromatisch, schmilzt, wie schon bemerkt

[1]) Ber. d. d. chem Ges. 15. 1692.

bei 33° und ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Aether und absolutem Alkohol. Es lässt sich in reinem Zustande und in einer trockenen Atmosphäre unverändert aufbewahren.

Giesst man die geschmolzene Verbindung in kaltes Wasser, so erstarrt sie zu rothgelben Nadeln, ohne sich zu zersetzen.

Thionyl-α-Naphtylamin schmilzt unter kochendem Wasser zu einem dunklen Oel, allein schweflige Säure ist selbst bei längerem Erhitzen durch den Geruch nicht wahrnehmbar.

Ich versuchte daher, das Thionyl-Derivat mit Wasserdämpfen überzutreiben. Es gelang vollkommen, wenn auch eine Zersetzung zum Schluss nicht ganz vermieden werden konnte.

Die Verbindung destillirte in rothgelben Oeltröpfchen mit den Wasserdämpfen über und erstarrte in der Vorlage unter Wasser. Erst zuletzt trat Zersetzung ein und unter Entwickelung von schwefliger Säure destillirte α-Naphtylamin in langen Nadeln über.

Lässt man Thionyl-α-Naphtylamin mit kaltem Wasser stehen, so wird es erst nach tagelangem Stehen in α-Naphtylamin umgewandelt.

Die Zersetzung verläuft in 2 Phasen:

$$C_{10}H_7NSO + H_2O = C_{10}H_7NH_2 \cdot SO_2.$$

Das so gebildete α-Naphtylaminsulfit ist nicht beständig[1]), sondern verliert allmählich seine schweflige Säure.

$$C_{10}H_7NH_2 \cdot SO_2 = C_{10}H_7NH_2 + SO_2.$$

Sofort und vollständig wird diese Zersetzung durch wässerige Alkalien herbeigeführt, indem α-Naphtylamin und schwefligsaures Alkali gebildet wird.

---

[1]) Papasogli. Ann. d. Chem. u. Pharm. 171, 137.

Thionyl-α-Naphtylamin, α-Naphtylamin und Benzaldehyd.

Michaelis und Herz[1]) stellten aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd, wie bereits im Vorhergehenden erwähnt, einen Körper dar, dem sie die Zusammensetzung

$$2\,C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$$

zuschrieben in Gegensatz zu der von H. Schiff aufgestellten unrichtigen Formel:

$$2\,C_6H_5NH_2 \cdot 2\,C_6H_5CHO \quad SO_2.$$

Auch das von mir aus Thionyl-α-Naphtylamin, α-Naphtylamin und Benzaldehyd erhaltene Condensationsprodukt entsprach durchaus, wie die Analyse zeigte, der Michaelis- und Herz'schen Formel.

Löst man gleiche Molecüle Thionyl-α-Naphtylamin und α-Naphtylamin in gewöhnlichen Alkohol und fügt tropfenweise die berechnete Menge Benzaldehyd hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen ein fester weisser Körper in warzenförmigen Krystallen aus. Derselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Alkohol und Aether ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man das Condensationsprodukt, welches ich nach dem Vorgange von Michaelis[2]) schwefligsaures Benz-α-Naphtylamin nennen will, leicht rein in feinen Nädelchen.

Es bildet sich aus den oben genannten Verbindungen unter Aufnahme von Wasser, welches dem angewandten Alkohol entnommen wird,

$$C_{10}H_7NSO + C_{10}H_7NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O =$$
$$2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2.$$

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1920 gr Substanz lieferten 0,0956 gr Bariumsulfat.

0,2363 gr Substanz lieferten 0,6169 gr Kohlensäure und 0,1116 gr Wasser.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 750.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 750.

Berechnet für die Formel: $2\,C_{10}H_7NH_2C_6H_5CHO \cdot SO_2$:		Gefunden:
C	71,05	71,19 p. Ct.
H	5,26	5,33 „
S	7,01	6,83 „

Das schwefligsaure Benz-α-Naphtylamin schmilzt bei 84° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Schwefeldioxyd. Es lässt sich leicht aus heissem Alkohol und Wasser umkrystallisiren, jedoch darf man die wässrige Lösung nicht zu lange erhitzen, da sonst leicht Zersetzung eintritt und Schwefeldioxyd entweicht.

Im reinen Zustande kann man es beliebig lange aufbewahren.

Thionyl-α-Naphtylamin, Anilin und Benzaldehyd.

Es war zu erwarten, dass ein Molecül α-Naphtylamin in schwefligsaurem Benz-α-Naphtylamin sich unter geeigneten Bedingungen durch Anilin ersetzen lassen würde. Und in der That gelingt dies mit Leichtigkeit, wenn man eine Lösung von 1 Molecül Thionyl-α-Naphtylamin und 1 Molecül Anilin in gewöhnlichem Alkohol mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1 Mol.) versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich warzenförmig vereinigte Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, die Zusammensetzung:

$$C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$$

haben.

0,1801 gr Substanz lieferten 0,1047 gr Bariumsulfat.

0,3238 gr Substanz lieferten 0,8042 gr Kohlensäure und 0,1536 gr Wasser.

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$.		Gefunden:
C	67,98	67,73 p. Ct.
H	5,41	5,27 „
S	7,88	7,98 „

Diese Verbindung entsteht aus Thionyl-α-Naphtylamin, Anilin und Benzaldehyd ebenfalls unter Aufnahme von Wasser:

$$C_{10}H_7NSO + C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O = C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2.$$

Schwefligsaures Benz-Anilin-α-Naphtylamin wird aus Alkohol in feinen Nädelchen erhalten, schmilzt bei 103° und entwickelt beim Erhitzen Schwefeldioxyd.

Thionylchlorid und β-Naphtylamin.

Löst man 15 gr β-Naphtylamin in 150 gr wasserfreiem Benzol auf dem Wasserbade und versetzt mit 12 gr Thionylchlorid, so scheidet sich unter Erwärmen und gleichzeitiger Bildung des Thionyl-β-Naphtylamins eine Krystallmasse, salzsaures β-Naphtylamin, aus:

$$3\,C_{10}H_7NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_{10}H_7NH_3Cl + C_{10}H_7NSO.$$

Beim Erhitzen am Rückflusskühler wirkt weiteres Thionylchlorid auf das salzsaure Salz des β-Naphtylamins ein, und unter lebhafter Entwickelung von Salzsäure bildet sich auf's Neue Thionyl-β-Naphtylamin.

$$C_{10}H_7NH_3Cl + SOCl_2 = C_{10}H_7NSO + 3\,HCl.$$

Das salzsaure Salz verschwindet allmählich, und wenn die Salzsäureentwickelung aufgehört hat, filtrirt man die ziemlich klare Lösung.

Das Filtrat wird nun im luftverdünnten Raume von Benzol und überschüssigem Thionylchlorid befreit, und der Rückstand in unter 45° siedendem Petroläther aufgenommen. Das Thionyl-β-Naphtylamin ist leicht löslich in Petroläther, und beim Verdunsten der Lösung bleibt die Thionylverbindung in langen gelben baumförmig vereinigten Nadeln zurück. Es riecht aromatisch, schmilzt bei 53° und ist leicht löslich in Benzol, Ligroin, Aether und absolutem Alkohol.

Thionyl-β-Naphtylamin entwickelt beim Aufbewahren an feuchter Luft bald schweflige Säure; von kaltem Wasser wird es erst im Verlauf mehrerer Stunden vollständig zersetzt. Heisses Wasser führt diese Zersetzung schneller herbei; beim Kochen schmilzt die Verbindung unter Wasser zu einem dunkelgelben Oel, welches bei weiterem Erhitzen schweflige Säure aus seiner Oberfläche in Bläschen entweichen lässt und sich in dem Wasser als β-Naphtylamin auflöst.

Durch wässerige Alkalien kann man auch in der Kälte leicht den Thionylrest abspalten. Versetzt man Thionyl-β-Naphtylamin mit wässriger Kalilauge, so tritt Erwärmung ein, die gelbe Farbe verschwindet und weisses β-Naphtylamin scheidet sich in Flocken ab.

$$C_{10}H_7NSO + 2\,KOH = C_{10}H_7NH_2 + K_2SO_3.$$

0,3243 gr Substanz lieferten 0,3931 gr Bariumsulfat.

0,1346 gr. Substanz lieferten 0,3124 gr Kohlensäure und 0,0470 gr Wasser.

0,2705 Substanz lieferten 18 ccm Stickstoff bei 23° C. und 762 mm Druck.

Berechnet: für $C_{10}H_7NSO$	Gefunden:
C 63,45	63,29 p. Ct.
H 3,71	3,87 „
N 7,42	7,52 „
S 16,95	16,65 „

Thionyl-β-Naphtylamin, β-Naphtylamin und Benzaldehyd.

Löst man gleiche Molecüle Thionyl-β-Naphtylamin und β-Naphtylamin in gewöhnlichem Alkohol und fügt Benzaldehyd hinzu, so erwärmt sich die Lösung, und nach kurzer Zeit entsteht ein fester weisser Körper, der sich nach dem Abpressen mit Leichtigkeit durch Umkrystallisation aus Alkohol reinigen lässt und in feinen verfilzten Nadeln völlig weiss erhalten wird.

Die Analyse ergab eine der Formel

$$2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$$

entsprechende Zusammensetzung.

0,2218 gr Substanz lieferten 0,1136 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
S 7,01	7,04 p. Ct.

Das schwefligsaure Benz-β-Naphtylamin ist leicht löslich in heissem Alkohol und unter theilweiser Zersetzung auch in heissem Wasser, krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln beim Erkalten in langen Nadeln aus und schmilzt bei 112 °.

Es entsteht aus Thionyl-β-Naphtylamin β-Naphtylamin und Benzaldehyd unter Aufnahme von Wasser, das dem angewandten Alkohol entnommen wird.

$$C_{10}H_7NSO + C_{10}H_7NH_2 + C_6H_5CHO + H_2O = 2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2.$$

Nimmt man statt des gewöhnlichen Alkohols ein wasserfreies Lösungsmittel, so bleibt die Hälfte des Thionyl-β-Naphtylamin unverändert, und es entsteht neben schwefligsaurem Benz-β-Naphtylamin: Benzylidennaphtylamin $C_{10}H_7N = CH \cdot C_6H_5$, welches bei seiner Bildung aus Benzaldehyd und β-Naphtylamin Wasser entstehen lässt und damit die Entstehung der Schwefelverbindung ermöglicht.

$$2\,C_{10}H_7NSO + 2\,C_{10}H_7NH_2 + 2\,C_6H_5CHO = 2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2 + C_{10}H_7N - CH \cdot C_6H_5 + C_{10}H_7NSO.$$

Thionyl-β-Naphtylamin, Anilin und Benzaldehyd.

Da die Versuche, das Anilin-Molecül gleichzeitig mit α-Naphtylamin in das schwefligsaure Benz-α-Naphtylamin einzufügen gelungen waren, so war auch hier bei dem isomeren schwefligsauren Benz-β-Naphtylamin ein Condensationsprodukt von der Formel

$$C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$$

zu erwarten. Leider wirkt aber Benzaldehyd nicht in der erhofften Richtung ein.

Je ein Molecül Thionyl-β-Naphtylamin und Anilin wurden in gewöhnlichem Alkohol gelöst und

mit einem Molecül Benzaldehyd versetzt. Erst nach längerem Stehen schied sich ein weisser Körper aus, der durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde.

Die feinen weissen Nadeln schmolzen bei 112°, hatten also denselben Schmelzpunkt, wie das schwefligsaure Benz-β-Naphtylamin.

In der That war keine dem schwefligsauren Benz-Anilin-α-Naphtylamin analoge Verbindung entstanden, sondern, wie die Analyse zeigte, das obengenannte und bereits beschriebene Benz-β-Naphtylamin.

0,2156 gr Substanz lieferten 0,1112 gr Bariumsulfat.

0,2669 gr Substanz lieferten 0,6960 gr Kohlensäure und 0,1262 gr Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$	$2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$	Gefunden:
C	67,98	71,05 p. Ct.	71,27 p. Ct.
H	5,41	5,26 „	5,35 „
S	7,88	7,01 „	7,08 „

Thionyl-Anilin, β-Naphtylamin und Benzaldehyd.

Auch hier war es mir nicht möglich, eine Doppelverbindung mit Benzaldehyd zu erhalten, welche gleichzeitig Anilin und β-Naphtylamin enthält; vielmehr entstand bei sämmtlichen Versuchen, wenn

auch erst nach längerer Zeit, der aus Thionyl-β-Naphtylamin, β-Naphtylamin und Benzaldehyd resultirende Körper, wie dies durch Schmelzpunkt und Analyse bewiesen wurde.

0,2416 gr Substanz lieferten 0,1238 gr Bariumsulfat.

0,2224 gr Substanz lieferten 0,5812 gr Kohlensäure und 0,1083 gr Wasser.

Berechnet für: $2\,C_{10}H_6NH_2C_6H_5CHO \cdot SO_2$.		Gefunden:
C	71,05	71,26 p. Ct.
H	5,26	5,41 „
S	7,01	7,03 „

Salicylaldehyd und Thionyl-α- oder -β-Naphtylamin.

Da Benzaldehyd, sowohl mit Thionyl-α-Naphtylamin, als auch mit Thionyl-β-Naphtylamin schön krystallisirende Verbindungen von der Zusammensetzung $2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_5CHO \cdot SO_2$ giebt, so schien es mir leicht und interessant, auch die entsprechenden Verbindungen mit Salicylaldehyd zu erhalten. Allein die Versuche verliefen resultatlos; Salicylaldehyd wirkt nicht auf Thionyl-α- oder β-Naphtylamin ein.

Giebt man zu einer alkoholischen Lösung von Thionyl-β-Naphtylamin tropfenweise Salicylaldehyd, so erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von rothgelben Nadeln, welche keinen Schwefel enthalten, sondern aus Salhydronaphtalid (Oxybenzyliden-β-Naphtylamin) bestehen. Dieser Körper wurde

bereits von Emmerich[1]) durch direkte Einwirkung von Salicylaldehyd auf β-Naphtylamin dargestellt.

Selbst wenn ich in die alkoholische Lösung des β-Naphtylamins längere Zeit schweflige Säure leitete und dann mit Salicylaldehyd versetzte, erhielt ich kein schwefelhaltiges Condensationsprodukt, sondern immer, wenn auch nach bedeutend längerer Zeit

Salhydronaphtalid.

Mit Thionyl-α-Naphtylamin reagirt Salicylaldehyd überhaupt nicht, wie auch aus α-Naphtylamin und Salicylaldehyd bisher noch keine dem Salhydronaphtalid analoge Verbindung erhalten wurde.

Thionyl-β-Naphtylamin und Anisaldehyd.

Aus einer alkoholischen Lösung von Thionyl-β-Naphtylamin (1 Mol.) und β-Naphtylamin (1 Mol.) fällt Anisaldehyd nach einiger Zeit einen fein krystallinischen gelben Körper, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisirt und einer Schwefelbestimmung unterworfen wurde.

0,2752 gr Substanz lieferten 0,1321 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für $2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_4(OCH_3)CHO \cdot SO_2$:	Gefunden:
S	6,58 p. Ct.	6,50 p. Ct.

Das schwefligsaure Anis-β-Naphtylamin entsteht aus den oben genannten Körpern durch Aufnahme von Wasser:

$$C_{10}H_7NSO + C_{10}H_7NH_2 + C_6H_4OCH_3CHO + H_2O = 2\,C_{10}H_7NH_2 \cdot C_6H_4OCH_3CHO \cdot SO_2.$$

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 241, 351.

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben glänzenden Kryställchen, welche bei 110° schmelzen und bei längerem Erhitzen mit Wasser oder Säuren schweflige Säure abspalten und in Aldehyd und Base zerfallen.

Thionylchlorid und o-Brom-β-Naphtylamin.

Wie Michaelis und Hümme[1]) gezeigt haben, wirkt Thionylchlorid auch auf die substituirten Aniline unter Bildung von Thionylaminen ein.

Ich unterzog mich der Aufgabe, die Einwirkung auf substituirte Naphtylamine näher zu untersuchen.

o-Brom-β-Naphtylamin wurde von Cosiner[2]) durch Zerlegen von o-Brom-β-Acetnaphtalid mit Kali erhalten und beschrieben.

Cosiner erhitzte β-Naphtol, Eisessig und Ammoniumacetat auf 270–280° und brachte das so erhaltene β-Acetnaphtalid in essigsaurer Lösung mit Brom zusammen; es entsteht als Reaktionsprodukt o-Brom-β-Acetnaphtalid, welches in bei 134—135° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Aus dieser Acetylverbindung erhielt Cosiner o-Brom-β-Naphtylamin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge.

Nach der angegebenen Methode dargestellt, krystallisirt es in weissen Blättchen und schmilzt bei 63°.

Das Thionyl-Derivat erhält man aus dieser Base, wenn man 10 gr o-Brom-β-Naphtylamin in 100 gr

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 754.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 58.

heissem Benzol löst und mit 7 gr Thionylchlorid versetzt. Sofort erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei. Am Rückflusskühler erhitzt, wird die Masse flüssig, es entweicht gasförmige Salzsäure und nach mehrstündigem Erwärmen ist alles wieder klar zu einer dunkel-gelben Flüssigkeit gelöst.

Diese dunkle Lösung, die schon durch ihre Farbe die Anwesenheit eines Thionyl-Derivates verräth, wird von Benzol und unverändertem Thionylchlorid auf dem Wasserbade befreit, und die zurückbleibenden Krystalle werden in unter 45° siedendem Petroläther aufgelöst.

Beim Verdunsten desselben bleibt Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin in langen gelben Nadeln zurück, die bei 118° schmelzen.

0,2644 gr Substanz gaben 0,2330 gr Bariumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_6BrNSO$.	
S 11,94 p. Ct.	12,10 p. Ct.

Die Bildung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$C_{10}H_6BrNH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_6BrNSO + 2\,HCl.$$

Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin zersetzt sich mit kochendem Wasser erst nach längerer Zeit; allein mit Wasserdämpfen kann es nicht überdestillirt werden, ohne eine vollkommene Zersetzung in schweflige Säure und o-Brom-β-Naphtylamin zu erleiden. Mit kaltem Wasser übergossen, oder an der Luft kann es tagelang stehen, bevor eine Veränderung eintritt.

Schnell wird Zersetzung mit wässerigen Alkalien herbeigeführt.

$$C_{10}H_6BrNSO + H_2O = C_{10}H_6BrNH_2 + SO_2.$$

Leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol, krystallisirt Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin

aus diesen Lösungsmitteln in langen gelben Nadeln aus. Es bildet mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd oder Anisaldehyd kein schwefelhaltiges Condensationsprodukt.

Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin und Salicylaldehyd.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin tropfenweise mit Salicylaldehyd, so entsteht sofort beim Schütteln oder doch nach einiger Zeit ein röthlich gelber Niederschlag, aus kleinen Blättchen oder Nädelchen bestehend, die leicht löslich in heissem Alkohol sind und nach dem Erkalten in schönen goldgelben glänzenden Blättchen auskrystallisiren.

Die Verbindung enthält keinen Schwefel, entsteht vielmehr auch direct aus o-Brom-β-Naphtylamin und Salicylaldehyd.

$$C_{10}H_6BrNH_2 + C_6H_4(OH)CHO =$$
$$C_{10}H_6BrN : CH(OH)C_6H_4 + H_2O.$$

Das Oxybenzyliden-oBrom-Naphtylamin schmilzt bei 144—145°.

Da es noch nicht bekannt war, unterwarf ich es einer Brom-Bestimmung.

0,2834 gr Substanz lieferten 0,1604 gr Silberbromid.

Berechnet für: $C_{10}H_6Br \cdot N : CH \cdot OH \cdot C_6H_4$.	Gefunden:
Br 24,21 p. Ct.	24,08 p. Ct.

Thionylchlorid und Nitro-α-Naphtylamin.

Auch auf das wenig basische Nitro-α-Naphtylamin wirkt Thionylchlorid noch ein. Das substituirte α-Naphtylamin wurde nach Liebermann[1]) auf folgende Weise hergestellt: 1 Mol. Nitroacetnaphtalid (4 Th.) werden mit 1 Mol. Stangenkali (1 Th.) in Alkohol gelöst und so lange in schwachem Sieden erhalten, bis eine Ammoniak-Entwickelung beginnt. Aus der so erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit wird durch Wasser Nitro-α-Naphtylamin als voluminöser Niederschlag aufgefällt und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in dünnen orange Nadeln erhalten, die bei 191° schmelzen. Die basische Natur ist durch die Nitrogruppe fast ganz vernichtet. ($NH_2 : NO_2 = 1 : 2$).

Gelöst in heissem Benzol, versetzt man es zur Darstellung seiner Thionyl-Verbindung mit der berechneten Menge Thionylchlorid und erhitzt einige Stunden am Rückflusskühler. Allmählich färbt sich die Lösung gelb und unter Abspaltung von Salzsäure vollzieht sich die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6(NO_2)NH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_6(NO_2)NSO + 2\,HCl.$$

Man filtrirt nun von in Benzol ungelösten Theilen ab und befreit das Filtrat von Benzol. Der Rückstand wird in wasserfreiem Aether gelöst und dieser lässt beim Verdunsten das Thionyl-Nitro-α-Naphtylamin in roth-gelben, büschelförmig vereinigten Nädelchen zurück.

Eine Analyse bestätigte die obige Formel.

0,2628 gr Substanz lieferten 0,2553 gr Bariumsulfat.

Berechnet für: $C_{10}H_6(NO_2)NSO$.	Gefunden:
S 13,67 p. Ct.	13,34 p. Ct.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 183, 232.

Thionyl-Nitro-α-Naphtylamin (1 : 2) schmilzt bei 89°, ist leicht löslich in Benzol und absolutem Alkohol, weniger in Aether und schwer löslich in Ligroin. Mit Wasser erhitzt, entwickelt sich schweflige Säure und beim Erkalten krystallisirt Nitro-α-Naphtylamin aus. Auch mit gewöhnlichem Alkohol zersetzt es sich schnell.

Thionylchlorid und $\alpha^1\alpha^2$-Nitronaphtylamin.

Als drittes substituirtes Naphtylamin wandte ich das $\alpha^1\alpha^2$Nitronaphtylamin an. Es war nach Beilstein und Kuhlberg[1]) aus Dinitronaphtalin durch partielle Reduction mittelst Schwefelwasserstoff hergestellt und durch Wasser gefällt. Aus dem entstehenden Niederschlag wurde durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure die Base ausgezogen und mit Ammoniak aus dieser Lösung wieder gefällt. Aus siedendem Wasser schiesst es in rothen glänzenden Krystallen an, schmilzt bei 118—119° und ist stark basisch.

Mit der berechneten Menge Thionylchlorid behandelt, fällt salzsaures Salz aus der Benzollösung nieder und löst sich beim Erhitzen mit dunkelgelber Farbe als Thionyl - $\alpha^1\alpha^2$ - Nitronaphtylamin wieder auf. Gleichzeitig entwickelt sich Salzsäure, und nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet.

$$C_{10}H_6\,(NO_2)NH_2 + SOCl_2 = C_{10}H_6(NO_2)NSO + 2\,HCl.$$

---

[1]) Ann. d. Chemie und Pharm. 169, 87.

Nachdem man nun Benzol und unverändertes Thionylchlorid entfernt hat, löst man den Rückstand in Aether und erhält aus diesem das Thionyl-$\alpha^1\alpha^2$-Nitronaphtylamin in gelben Nädelchen.

0,5400 gr Substanz lieferten 0,5322 gr Bariumsulfat.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}H_6(NO_2)NSO$		
S	13,67 p. Ct.	13,53 p. Ct.

Thionyl-$\alpha^1\alpha^2$-Nitronaphtylamin schmilzt bei 134 bis 135°, ist leicht löslich in Benzol und absolutem Alkohol, schwer in Ligroin. Mit Wasser längere Zeit erhitzt, entweicht schweflige Säure und beim Erkalten krystallisirt rothes $\alpha^1\alpha^2$-Nitronaphtylamin aus.

In gewöhnlichem Alkohol jedoch löst sich die Verbindung leicht und unzersetzt und krystallisirt in gelben verfilzten Nädelchen wieder aus; man hat hierbei die Vorsicht zu beachten, nicht zu lange mit gewöhnlichem Alkohol zu erhitzen, da sonst eine nicht unbedeutende Zersetzung eintritt.

Schnell und vollständig wird auch hier die Abspaltung des Thionylrestes durch wässerige Alkalien herbeigeführt.

$$C_{10}H_6(NO_2)NSO + H_2O = C_{10}H_6(NO_2)NH_2 + SO_2.$$

Aus Benzaldehyd, Salicylaldehyd oder Anisaldehyd und den oben beschriebenen Thionyl-Nitronaphtylaminen erhielt ich keine schwefelhaltigen Condensationsprodukte.

Thionylchlorid und m-Phenylendiamin.

12 gr m-Phenylendiamin werden in wasserfreiem Benzol gelöst und unter Umschütteln langsam 22 gr Thionylchlorid hinzugegeben. Unter Wärmeent-

wickelung bildet sich sofort Thionyl-m-Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2+2\,SOCl_2 = C_6H_4(NSO)_2+4\,HCl$, und die frei werdende Salzsäure vereinigt sich mit dem noch unveränderten m-Phenylendiamin zu salzsaurem Salz. Da dieses in Benzol schwer löslich ist, wird der Kolbeninhalt fest, und erst beim Erhitzen am Rückflusskühler wird die Masse flüssig, während Salzsäure entweicht und auf's Neue Thionyl-m-Phenylendiamin gebildet wird.

$$C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2\,HCl+2\,SOCl_2 = C_6H_4\,(NSO)_2+6\,HCl.$$

Man kann daher auch Thionylchlorid direkt auf salzsaures m-Phenylendiamin einwirken lassen; nur muss man dann erhitzen, um die Reaktion einzuleiten und zu Ende zu führen.

Giebt man das Thionylchlorid zu in Benzol suspendirtem salzsauren m-Phenylendiamin, so bleibt das Gemisch farblos; erst nach mehrstündigem Erhitzen färbt es sich gelb, es entweicht Salzsäure und zeigt damit die Bildung von Thionyl-m-Phenylendiamin an.

Wenn die Salzsäureentwickelung aufgehört hat, was nach mehrtägigem Erhitzen einzutreten pflegt, wird die Lösung filtrirt und im Vacuum von Benzol und unverändertem Thionylchlorid auf dem Wasserbade befreit. Der Rückstand wird mit unter 45° siedendem Petroläther extrahirt, und dieser im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet.

Das Thionyl-m-Phenylendiamin bleibt in gelben Nadeln zurück.

0,2684 pr Substanz lieferten 0,6246 gr. Barium-sulfat.

Berechnet für: $C_6H_4(NSO)_2$	Gefunden:
S 32 p. Ct.	31,96 p. Ct.

Es tritt also der Thionylrest in beide Amidogruppen des m-Phenylendiamins ein.

Die Verbindung schmilzt bei 44°, ist löslich in Petroläther, Aether und absolutem Alkohol und krystallisirt aus Petroläther in gelben drusenförmig vereinigten Krystallen.

Thionyl - m - Phenylendiamin wird von kaltem Wasser nur langsam, rasch von heissem oder von wässerigen Alkalien zersetzt, indem m-Phenylendiamin zurückgebildet wird und schweflige Säure oder deren Salz entstehen.

$$C_6H_4{<}^{NSO}_{NSO} + {}^{H_2O}_{H_2O} = C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + {}^{SO_2}_{SO_2}$$

Auch beim Liegen an der Luft wird es durch die Feuchtigkeit der Atmosphäre zersetzt; es zerfliesst zu einem dunklen Oel, riecht stark nach schwefliger Säure und nach einigen Tagen besteht der Rückstand nur noch aus reinem m-Phenylendiamin.

m-Phenylendiamin und Schwefeldioxyd.

Leitet man in eine ätherische Lösung von m-Phenylendiamin getrocknete gasförmige schweflige Säure, so scheidet sich, wenn die Lösung mit dem Gas gesättigt ist, ein schmutzig graues krystallinisches Pulver aus. Dieses wurde abfiltrirt, mit Aether wiederholt ausgewaschen, abgepresst und schnell im Exsiccator getrocknet.

Eine Schwefelbestimmung ergab annähernd die Zusammensetzung:

$$C_6H_4(NH_2)_2SO_2.$$

m-Phenylendiaminsulfit ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Es ist äusserst unbeständig; beim Liegen an der Luft haucht es fortwährend schweflige Säure aus, und reines m-Phenylendiamin bleibt als amorphes Pulver zurück.

Löst man den Rückstand in Aether, so erhält man beim Verdunsten desselben die Base in grossen Krystallen.

Es kann also auf diese Weise m-Phenylendiamin leicht gereinigt werden.

Thionyl-m-Phenylendiamin und Benzaldehyd.

Benzaldehyd scheidet aus einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des Thionyl-m-Phenylendiamin nach längerer Zeit einen intensiv rothen Körper aus, der, unlöslich in Ligroin und Aether von heissem Alkohol beträchtlich aufgenommen wird und beim Erkalten als gelbes schwefelhaltiges Pulver ausfällt. Bei längerem Liegen an der Luft färbt er sich allmählich dunkelroth und ist dann in allen Lösungsmitteln schwer löslich.

Bekanntlich geben die Aldehyde nur mit den o-Diaminen Derivate von bemerkenswerther Beständigkeit, während die m- und p-Diamine schwierig krystallisirbare und unbeständige Verbindungen liefern.

Auch den Thionyl-m- und p-Diaminen scheint diese Eigenschaft zuzukommen.

Seiner Beschaffenheit wegen wurde von einer näheren Untersuchung des aus Benzaldehyd und

Thionyl - m - Phenylendiamin erhaltenen Körpers abgesehen.

Mit schwefligsaurem m - Phenylendiamin in alkoholischer Lösung giebt Benzaldehyd sofort einen rothen Niederschlag, der mit dem oben beschriebenen identisch zu sein scheint.

Thionylchlorid und p-Phenylendiamin.

Thionyl-para-Phenylendiamin erhält man leicht aus p-Phenylendiaminchlorhydrat, wenn man 10 gr dieses Salzes in wasserfreiem Benzol suspendirt und mit 22 gr Thionylchlorid versetzt. Eine Reaktion tritt hierbei nicht ein; erst beim Erhitzen wirkt das Thionylchlorid auf salzsaures Salz ein und bildet unter Entweichen gasförmiger Salzsäure: Thionyl-para-Phenylendiamin.

$$C_6H_4(NH_2)_2\,4HCl + SOCl_2 = C_6H_4(NSO)_2 + 8\,HCl.$$

Die Reaktion vollzieht sich langsam, denn nach tagelangem Kochen entweicht noch Salzsäure, und unangegriffenes salzsaures Salz ist in Benzol suspendirt.

Allein es ist zweckmässiger, nicht zu lange zu erhitzen, weil sich sonst leicht störende dunkle Massen abscheiden. Wenn die Salzsäure-Entwickelung schwach wird, filtrirt man die Benzollösung heiss ab und lässt langsam erkalten. Das Thionyl-p-Phenylendiamin krystallisirt dann in bis 5 Centimeter langen monosymmetrischen gelben Säulen aus. Kühlt man die Lösung schnell ab, so scheidet es sich in kleinen haarförmigen Nädelchen aus.

0,3012 gr Substanz lieferten 0,7009 gr Bariumsulfat.

Berechnet für: $C_6H_4(NSO)_2$	Gefunden:
32 p. Ct.	S 31,95 p. Ct.

Es ersetzt also auch hier der Thionylrest die Wasserstoff-Atome beider Amidogruppen.

Thionyl-para-Phenylendiamin schmilzt bei 115 bis 116° und erstarrt beim Abkühlen zu langen Nadeln.

Im reinen Zustande zersetzt es sich äusserst langsam an der Luft, mit kaltem Wasser kann man es stundenlang in Berührung lassen, bevor es sich verändert.

In heissem Wasser löst es sich mit gelber Farbe auf, die bei weiterem Erhitzen zusehends heller wird; nach kurzer Zeit ist die Lösung farblos und der Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmbar. Es ist vollständige Zersetzung eingetreten unter Rückbildung des Diamins.

Sofort wird die Zersetzung bei Gegenwart wässeriger Alkalien herbeigeführt.

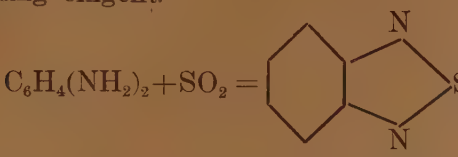
$$C_6H_4(NSO)_2 + 2\,H_2O = C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,SO_2.$$

Leicht löslich in Benzol, krystallisirt Thionyl-p-Phenylendiamin, wie schon bemerkt, beim Erkalten in langen Nadeln aus; es ist weniger löslich in Aether, Ligroin und absolutem Alkohol.

Mit Benzaldehyd färbt sich die Verbindung in alkoholischer Lösung blutroth. Nach einiger Zeit fällt ein rother schwefelhaltiger Körper nieder, der dieselben Eigenschaften hat, wie jener aus Thionyl-m-Phenylendiamin und Benzaldehyd. Auch mit anderen Aldehyden wurden keine krystallisirenden Condensationsprodukte erhalten.

Thionylchlorid und o-Phenylendiamin.

Hinsberg[1]) machte die Entdeckung, dass o-Phenylendiamin mit schwefliger Säure eine Verbindung bildet, in welcher Schwefel mit 2 Kohlenstoff-Atomen und 2 Stickstoff-Atomen eine ringförmige Bindung eingeht.



Diesen Körper nannte Hinsberg „Piazthiol" und erhielt ihn durch Erhitzen von wässeriger schwefliger Säure oder Natriumbisulfit mit o-Phenylendiamin auf 150—160 °.

Es war mit einer gewissen Sicherheit zu erwarten, dass, falls sich ein Thionyl-o-Phenylendiamin aus Thionylchlorid und o-Phenylendiamin bilden sollte, sich dieses leicht unter Abspaltung von SO_2 in das Piazthiol umwandeln würde.

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NSO \\ NSO \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > S + SO_2.$$

Wenn man salzsaures o-Phenylendiamin gelöst oder suspendirt in Benzol mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt, so wirken in der Kälte beide nicht auf einander ein. Auch hier muss die Reaktion durch Erhitzen eingeleitet und zu Ende geführt werden. Nach mehrstündigem Kochen entweicht keine Salzsäure mehr, das vorher in Benzol suspendirte salzsaure o-Phenylendiamin ist verschwunden und die Lösung tief dunkel gefärbt. Lässt man nun einen Theil der Benzollösung verdampfen, so bleibt kein Thionylderivat zurück, sondern ein weisser, stark nach Chinoxalin riechender krystallisirter Körper. Es ist dies das erwartete Piazthiol.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2899.

Um es zu reinigen, wird es von Benzol befreit und im Dampfstrom übergetrieben.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, schmilzt bei 44° und ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, in kaltem Wasser jedoch weniger, und auch hieraus kann man die letzten Theile durch eine Kältemischung in kleinen sehr feinen Nadeln ausfällen.

Ob nun thatsächlich das Thionyl-o-Phenylendiamin als intermediäres Produkt entsteht, oder ob die Reaktion bei der Bildung des Piazthiols sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + SOCl_2 = C_6H_4N_2S + H_2O + HCl$$

vollzieht, konnte vorläufig noch nicht festgestellt werden.

Man erhält das Piazthiol mit Leichtigkeit, wenn man salzsaures o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Thionylanilin kurze Zeit kocht.

Das im Dampfstrom erhaltene Produkt hatte dieselben Eigenschaften, wie das aus dem salzsauren Salz und Thionylchlorid erhaltene. Piazthiol ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig; an der Luft verdampft es allmählich.

Thionylchlorid und m-Toluylendiamin.

10 grm m-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$)[1] werden in wasserfreiem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt. Es

[1]) Hoffmann, Jahresberichte ü. Fortschr. d. Chem. 1861. 513.

bildet sich sofort neben salzsaurem m-Toluylendiamin auch die Thionylverbindung.

Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man am Rückflusskühler noch einige Zeit, und wenn die Salzsäureentwickelung nachgelassen hat, filtrirt man von rückständigem salzsauren Salz ab und entfernt Benzol und unverändertes Thionylchlorid auf dem Wasserbade. Den Rückstand nimmt man in Ligroin auf und lässt in Krystallisationsgefässen verdampfen. Thionyl-m-Toluylendiamin bleibt in gelben Drusen zurück und schmilzt bei 72 73 °.

Es ist bei der Darstellung dieser Verbindung geboten, die Feuchtigkeit mit peinlicher Sorgfalt fernzuhalten, da Spuren von Wasser eine Zersetzung des Thionyl - m - Toluylendiamins bedingen, indem auch hier eine Rückbildung der Base unter Entwickelung von Schwefeldioxyd stattfindet.

0,2310 gr Substanz lieferten 0,5086 gr Bariumsulfat.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_3(CH_3)(NSO)_2$	
S 29,90 p. Ct.	30,02 p. Ct.

Thionylchlorid und o-Toluylendiamin.

Wie vorauszusehen entstand auch hier, wie aus Thionylchlorid und o - Phenylendiamin, keine Thionylverbindung, sondern ein substituirtes Piazthiol, das Methylpiazthiol. Hinsberg[1]) erhielt

[1]) Ber. 22, 2900.

dasselbe aus m-p-(o-)Toluylendiamin und schwefliger Säure durch Erhitzen auf 180°.

Die Darstellungsweise mittelst Thionylchlorid ist folgende:

Salzsaures o-Toluylendiamin[1]) ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4$) wird in Benzol gelöst oder auch nur suspendirt und mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt. Erst beim Erhitzen am Rückflusskühler entwickelt sich Salzsäure, und das bis dahin ungelöste Salz verschwindet allmählich.

Nach mehrstündigem Erhitzen filtrirt man, vertreibt das Benzol und destillirt im Dampfstrom das gebildete Methylpiazthiol über. Es scheidet sich in hellgelben Oeltröpfchen ab, die erst in einer Kältemischung erstarren und, auf Thonplatteu getrocknet, rein weisse Krystalle und Nadeln bilden.

Methylpiazthiol schmilzt bei 34°, riecht nach Chinoxalin und ist sehr beständig.

[1]) Beilstein u. Kuhlberg. Ann. d. Chem. 158, 351.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für seine wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.